

요소센서를 위한 은/염화은 박막 기준전극의 특성

진준형, 강철구, 강문식, 민남기, 홍석인

고려대학교

Characteristics of Ag/AgCl Thin Film Reference Electrode in Urea Sensors

Joon Hyung Jin, Chul-Goo Kang, Moon Sik Kang, Nam-Ki Min and Suk-In Hong

Korea University

**Abstract** - 전위차 측정형 바이오 센서는 기준전극에 대한 센서 전극의 전기화학적 전위를 정확하게 측정하여야 하므로 기준전극의 안정성이 매우 중요하다. 기준전극의 전위는 전해질 용액 내의 염소 음이온 농도에 영향을 받으나 다행히도 혈액 내의 염소 음이온 농도는 거의 변화가 없으므로 혈액 속에서의 은/염화은 기준전극의 전위도 거의 변화가 없다. 본 연구에서는, 사진식각(photoolithography) 공정을 이용하여 실리콘 표면 및 다공질 실리콘 표면에 은/염화은 박막 기준전극을 제작하고 시료 용액에서의 drift, 안정성, 재현성 등에 대한 특성을 고찰하였고, SEM, AES, EDX 스펙트럼 등을 이용하여 전극의 표면을 분석하였다. 시료 용액의 염소 음이온 농도를  $10^{-4}M$ 에서  $1M$ 까지 변화시켜가며 기준전극의 전위를 측정 한 결과 약  $50mV/pCl$ 의 기울기를 얻었으며 이것은 Nernst식을 잘 따르는 결과이다.

$\mu m$ , 깊이는 약  $10\mu m$ 의 매우 균일한 PS 층이 형성되었다. 그림 1에 전기화학적 방법으로 PS 형성 후 얻은 SEM 사진을 보였다.

1. 서 론

최근 반도체 공정 기술 및 MEMS (Microelectromechanical systems) 기술을 이용한 의료용 바이오 마이크로 시스템 개발에 대한 연구가 활발하게 전개되고 있으며, 크기는 최소화하면서 고감도를 갖는 센서 전극이 요구됨에 따라 작은 면적에서 표면적의 극대화를 기대할 수 있는 다공성 실리콘 (Porous Silicon, 이하 PS)을 이용한 각종 센서의 개발이 수행되고 있다.<sup>[1]-[3]</sup> 특히, 전위차 측정형 의료용 바이오 센서는 기준전극에 대한 센서 전극의 전기화학적 전위를 정확하게 측정하여야 하므로 기준전극의 마이크로화와 더불어 안정성이 매우 중요하며, 일반적으로, 박막 기준전극 (Thin Film Reference Electrode, 이하 TFRE)의 최대 문제점인 박막 성분의 용출 문제를 해결하기 위해 여러 연구 그룹에서 다양한 해법을 제시한 바 있다.<sup>[4], [5]</sup>

본 논문에서는 반도체를 이용한 마이크로 바이오 센서에 응용하기 위한 기초 실험으로서, PS 표면에 Ag/AgCl TFRE를 형성시키고 Scanning Electron Microscopy (SEM), Auger Electron Spectroscopy (AES), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)를 이용한 표면 분석 및 염소 음이온의 농도에 따른 전극 전위의 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 다공질 실리콘 형성

불순물로서 붕소가 첨가된 비저항  $14\sim 17\Omega \cdot cm$ , (100), p-type 실리콘웨이퍼를 작업전극(산화전극)으로 하여 전기화학적 방법으로 PS 층을 형성시켰다. 전해질 용액의 조성은 부피비로 HF(48%) :  $C_2H_5OH(95\%)$  : 2차증류수 = 1 : 2 : 1 이었으며 고순도(99.99%)의 백금전극을 상대전극(환원전극)으로 사용하였다. 시간 300초, 전류밀도  $5mA/cm^2$ 의 일정 전류를 흘려주는 조건에서 PS를 형성시킨 결과 지름 2

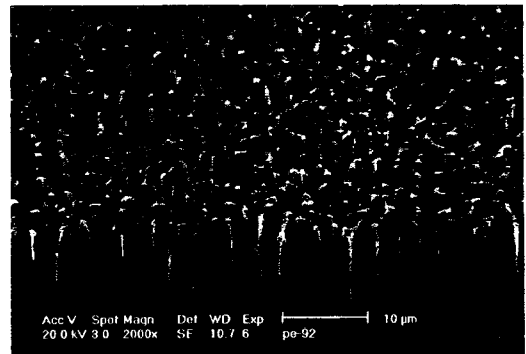


그림 1 전기화학적 방법으로 형성시킨 PS 층에 대한 SEM 이미지

2.2 Ag 박막 증착

PS 층에 형성된 산화막과 Ag 사이의 접착력 향상을 위하여 underlayer로서 Ti를 약 200Å sputtering하고 1000Å의 Ag를 evaporation 하였다. Photoresist를 이용한 패터닝 공정을 고려하여 기판의 온도는  $120^{\circ}C$  이하로 유지하였다.

2.3 AgCl 층 형성

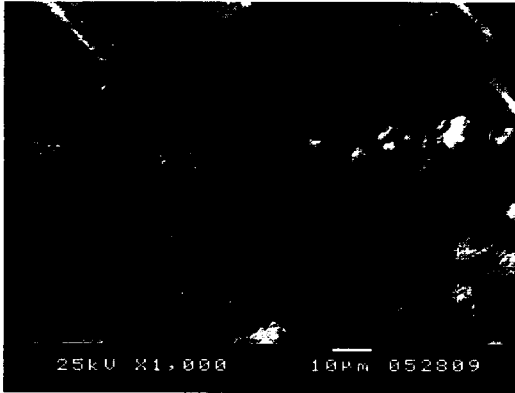
1%  $FeCl_3$  용액에서 1분간 dip coating하여 evaporation된 Ag 박막 상에 AgCl 층을 형성시키고 증류수로 세척 후 24시간의 aging 과정을 두었다. 일반적으로, AgCl 층이 형성되면 분홍빛이 감도는 옅은 갈색 표면을 볼 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 분석

그림 2(a)와 그림 2(b)에, 제작된 Ag/AgCl TFRE의 표면과 단면에 대한 SEM 이미지를 각각 보였다. AgCl층이 Ag가 코팅된 PS 표면에 견고하게 결합되어 있음을 그림 2(b)로부터 확인할 수 있다. 같은 표면에 대한 EDS 스펙트럼은 그림 3에 보였다. Underlayer로 사용한 Ti와 Ag 및 AgCl 층에 의한 Cl 피크 등을 관찰할 수 있다. 그림 4에는 AES를 이용하여 TFRE의 depth profile을 보였다. 전극의 표면에서는 Ag와 Cl의 상대량이 크지만 sputtering하여 감에 따라 Ag와

Cl의 양은 감소하고 실리콘 산화막에 의한 Si와 O의 상대량은 증가하였다. Ti는 약지만 고르게 확산되어 분포함을 볼 수 있다.



(a) 윗면



(b) 단면

그림 2 Ag/AgCl TFRE에 대한 SEM 이미지

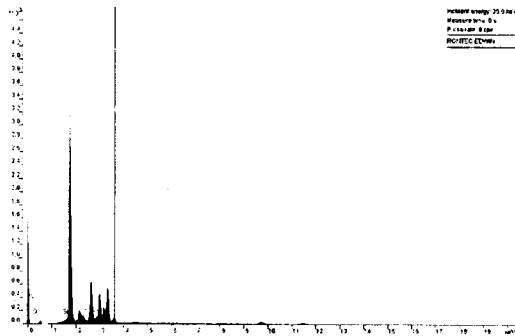
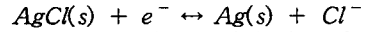


그림 3 Ag/AgCl TFRE에 대한 EDX 스펙트럼

### 3.2 염소 음이온 농도에 따른 전위 응답 특성

Ag/AgCl TFRE에서의 반쪽 반응식은 다음과 같다.



이 반응식은 Nernst 식을 이용하여 식(1)과 같이 표현될 수 있다.

$$E = E^0 + \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[Cl^-]} \quad (1)$$

이때, E는 전극 전위, E<sup>0</sup>는 표준 전극 전위, [Cl<sup>-</sup>]는 염소 음이온의 몰농도를 의미한다. 즉, 이론적으로, 식(1)로부터 전해질 용액의 염소 음이온 농도가 10배 상승함에 따라 전극 전위는 59.2mV씩 감소함을 알 수 있다.

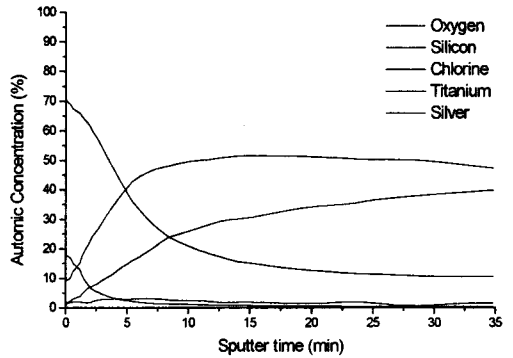


그림 4 AES에 의한 TFRE 표면에 대한 depth profile

그림 5에 PS을 이용하여 제작한 Ag/AgCl TFRE의 염소 음이온 농도에 따른 전극 전위의 측정 결과를 보였다. 염소 음이온의 농도를 10<sup>-4</sup>M에서 1M까지 변화시켜 가며 연속적으로 3차례 전극 전위의 특성 곡선을 얻은 결과 염소 음이온의 농도가 10<sup>-4</sup>M의 저농도일 때 약간 drift되는 현상이 있을 뿐 그 이외의 영역에서는 재현성이 우수하였다. 기울기를 계산한 결과 약 50mV/pCl<sup>-</sup>의 특성 곡선 기울기를 얻었으며 이것은 Nernst 식을 잘 따르는 결과라고 할 수 있다. 더욱이, TFRE의 최대 문제점이던 염화은의 용출 문제를 PS을 이용함으로써 해결하여 안정적인 고재현성 있는 TFRE를 제작하였다는데 의의가 매우 크다.

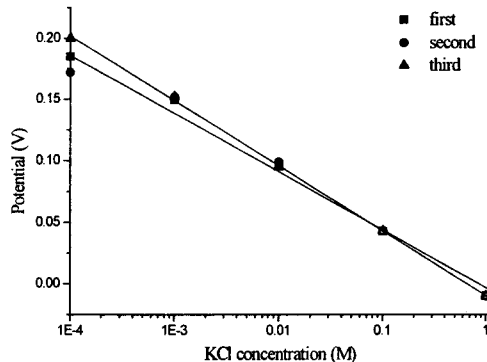


그림 5 TFRE의 Nernst 응답 특성

#### 4. 결 론

PS을 이용하여 안정적이고 재현성 있는 Ag/AgCl TFRE를 제작하였다. TFRE의 문제점으로 지적되어 온 염화은의 용출 문제를 PS을 전극 기질로 이용함으로써 해결하였으며, 제작된 TFRE의 염소 음이온 농도에 따른 전극 전위 특성은 약 50mV/pCl<sup>-</sup>로서 Nernst 식을 잘 따르는 결과를 얻었다. 각종 효소 센서 및 DNA 칩 등 생물 의학 분야에서 Ag/AgCl TFRE의 폭 넓은 응용이 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 한국과학재단의 특정목적기초  
연구지원사업(과제번호 : 1999-2-307-001-3)에 의해  
서 연구되었음

#### [참 고 문 헌]

- [1] N. K. Min, and C. G. Kang, "Optical switching phenomena in p-PSi-n diodes", J. Korean. Phy. Soc., 37, 923-926, 2000
- [2] M. Thust, M. J. Schoning, P. S초개소, U. Malkoc, C. I. Dicker, A. Steffen, P. Kordos, and H. Luth, "Enzyme immobilization on planar and porous silicon substrates for biosensor applications", J. Mol. Cat. B, Enzymatic 7, 77-83, 1999
- [3] Victor S.-Y. Lin, K. Motesharei, Keiki-Pua S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri, "A porous silicon-based optical interferometric biosensor", Science, 278, 840-843, 1997
- [4] U. Schnakenberg, T. Lisee, R. Hintsche, I. Kuna, A. Uhlig, and B. Wagner, "Novel potentiometric silicon sensor for medical devices", Sensors and Actuators B, 34, 476-480, 1996
- [5] M. J. Schoning, A. Kurowski, M. Thust, P. Kordos, J. W. Schultze, and H. Luth, "Capacitive microsensors for biochemical sensing based on porous silicon", Sensors and Actuators B, 64, 59-64, 2000